

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月29日

出願番号

Application Number:

特願2002-098015

[ST.10/C]:

[JP2002-098015]

出願人

Applicant(s):

科学技術振興事業団  
岡山大学長  
株式会社アライドマテリアル

REC'D 23 MAY 2003

WIPO PCT

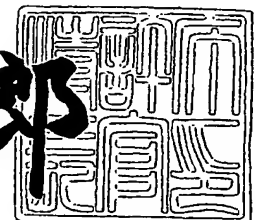
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033468

【書類名】	特許願
【整理番号】	P013P01
【提出日】	平成14年 3月29日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C22C 32/00
	C22C 27/04
	C23C 8/24
	C22C 1/10
【発明者】	
【住所又は居所】	岡山県岡山市清水 1 - 1 4 - 1 0
【氏名】	高田 潤
【発明者】	
【住所又は居所】	岡山県玉野市玉 2 - 1 2 - 2 1
【氏名】	長江 正寛
【発明者】	
【住所又は居所】	岡山県岡山市学南町 3 - 3 - 3 0 山田コーポ S 1 0 1
【氏名】	中西 真
【発明者】	
【住所又は居所】	富山県富山市米田すずかけ台 2 - 1 - 8
【氏名】	瀧田 朋広
【発明者】	
【住所又は居所】	岡山県岡山市伊島町 2 - 1 - 2 5 フォーラム伊島 1 番 館 1 0 3 号室
【氏名】	星加 哲志
【特許出願人】	
【持分】	055/100
【識別番号】	396020800
【氏名又は名称】	科学技術振興事業団

【特許出願人】

【持分】 035/100

【識別番号】 394025980

【氏名又は名称】 岡山大学長

【特許出願人】

【持分】 010/100

【識別番号】 000220103

【氏名又は名称】 株式会社アライドマテリアル

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【その他】 国等以外のその他の者の持分の割合 0 6 5 / 1 0 0

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 13,650円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 持分証明書 1

【提出物件の特記事項】 追って補充する。

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高強度・高靱性M<sub>o</sub>合金加工材とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 M<sub>o</sub>母相に窒化物形成金属元素を固溶し、かつ炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出しているM<sub>o</sub>合金加工材が内部窒化されて、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種に加えて微細な窒化物粒子が分散されていることを特徴とする高強度・高靱性M<sub>o</sub>系合金加工材。

【請求項2】 加工材の少なくとも表面領域は加工・回復組織であることを特徴とする請求項1記載の高強度・高靱性M<sub>o</sub>合金加工材。

【請求項3】 加工材の内部まで加工・回復組織を維持したことを特徴とする請求項1記載の高強度・高靱性M<sub>o</sub>合金加工材。

【請求項4】 表面領域は加工・回復組織が保持され、加工材の内部が再結晶組織である二層構造であることを特徴とする請求項1記載の高強度・高靱性M<sub>o</sub>合金加工材。

【請求項5】 M<sub>o</sub>を母相とし、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出し、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した合金加工材に、段階的に処理温度を上げる多段階内部窒化処理を行うことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の高強度・高靱性M<sub>o</sub>合金加工材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内部窒化処理による高強度・高靱性M<sub>o</sub>合金加工材とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

M<sub>o</sub>は融点が約2600℃と高く、他の高融点金属に比べて比較的機械的強度に優れており、熱膨張率が小さく、電気伝導性・熱伝導性が良好、溶融アルカ

り金属や塩酸に対する耐蝕性が良好、などの特徴を有し、電極、管球用部品、半導体部品、耐熱構造部品、原子炉用材料などの用途がある。

#### 【 0 0 0 3 】

しかし、加工組織を有する加工材ではクラック伝播が困難で高靱性を示すのに対して、一旦、加熱（約 1 0 5 0 ℃ 以上）後の再結晶材では、クラック伝播が容易になり脆化するので高温強度が十分ではなく、高温強度を改善した Mo 合金として T Z M 合金（Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.03C）や T Z C（Mo-1.5Nb-0.5Ti-0.03Zr-0.03C）合金が開発されている。

#### 【 0 0 0 4 】

本発明者らは、先に、多段階の内部窒化処理を行って超微細窒化物を分散含有させた Mo などの高融点金属合金加工材において、加工材の少なくとも表面側は加工組織を維持したままとすることにより高靱性・高強度が得られることを見出した（特開 2 0 0 1 - 7 3 0 6 0 号公報）。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

Mo 合金は、①一旦、その再結晶温度（1100～1300℃）以上に加熱されると、再結晶を起こす結果、低温脆性を示すことや、加えて、②高温での強度が低いことが大きな問題点である。

T Z M 合金（Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.03C など）は微細な（Ti，Zr）Cなどの炭化物微細粒子を含み、室温での加工性も良好である上に、再結晶温度が約 1 3 0 0 ℃～1 4 0 0 ℃と高く、1 1 0 0 ℃以下での高温強度も優れている。しかし、1 5 0 0 ℃以上の高温では再結晶を起こし脆化するために使用できない。

#### 【 0 0 0 6 】

従来材の中でも優れた Mo 材料の上記 T Z M 合金でさえ、再結晶温度が 1 3 0 0～1 4 0 0 ℃であって、1 5 0 0 ℃以上の高温では再結晶を起こし脆化し使用できない。加えて、高強度材であるため難加工性で、複雑形状製品の作製が困難である。

本発明は、少なくとも従来の T Z M 合金よりも高温で利用できる Mo 合金加工材とその製造方法の提供を目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、炭化物、酸化物やホウ化物の微細粒子を少なくとも1種が分散析出しており、かつ窒化物形成元素（Ti, Zr, Hf, V, Nb, Taなど）を固溶したMo合金加工材を段階的に加熱温度を上昇させた多段内部窒化処理を行うことによって、複数種の粒子分散による複合分散強化とともに、これらの微細粒子のMo結晶粒界移動の阻止効果による再結晶の制御により高強度・高靱性Mo合金加工材が得られることを見出した。

## 【0008】

すなわち、本発明は、Mo母相に窒化物形成金属元素を固溶し、かつ炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出しているMo合金加工材が内部窒化されて、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種に加えて微細な窒化物粒子が分散されていることを特徴とする高強度・高靱性Mo系合金加工材である。

## 【0009】

また、本発明は、加工材の少なくとも表面領域は加工・回復組織であることを特徴とする上記の高強度・高靱性Mo合金加工材である。

## 【0010】

また、本発明は、加工材の内部まで加工・回復組織を維持したことを特徴とする上記の高強度・高靱性Mo合金加工材である。

## 【0011】

また、本発明は、表面領域は加工・回復組織が保持され、加工材の内部が再結晶組織である二層構造であることを特徴とする上記の高強度・高靱性Mo合金加工材である。

## 【0012】

さらに、本発明は、Moを母相とし、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出し、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した合金加工材に、段階的に処理温度を上げる多段階内部窒化処理を行うことを特徴とする上記の高強度・高靱性Mo合金加工材の製造方法

である。

#### 【0013】

本発明の高強度・高靱性Mo合金加工材は、半導体・セラミックス・金属高温焼成用支持板、高温加熱炉用ヒーター、高温加熱炉用部材、腐食環境下化学設備・装置用構造材（高温焼却炉等も含む）、超臨界・亜臨界溶液反応装置材料などに有用である。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

図1は、本発明の窒化处理Mo合金加工材の断面構造を示す模式図である。本発明の窒化处理Mo合金加工材は、加工材1の内部の表面側に分散したナノサイズの窒化物粒子2と炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種の粒子3からなる少なくとも2種類の微細析出粒子の層が形成された構造である。

加工材は、Moを母相とし、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した希薄合金を圧延などの加工を行ったものなどであり、再結晶材でないものである。なお、希薄合金とは固溶体合金の溶質元素の濃度が約5重量%以下の微量含有される合金をいう。

#### 【0015】

Moを母相とし、炭化物粒子、酸化物粒子やホウ化物粒子が分散析出した合金の製法は公知である。例えば、TZM合金やTZC合金は、アーク溶解あるいは粉末冶金によるインゴットを熱間押出・鍛造・圧延する熱間加工プロセスによって製造されている。

#### 【0016】

酸化物粒子分散合金の一例として、Mo-1.0wt%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合金については、二硫化Mo粉末に硝酸ランタン溶液を加え、乾燥後水素還元してMo-1wt%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を作製し、これを静水圧プレスし、水素気流中2070Kで36ks焼結して焼結体とし、熱間圧延、冷間圧延して板とする。

#### 【0017】

Mo-TiC、Mo-ZrC、Mo-Hf-C、Mo-TaCなどの炭化物粒子分散合金は、Mo粉末に各炭化物の粉末を添加し、ボールミルによりメカニカ

ルアロイングし、炭化物の分散したMo粉末を缶に詰めて熱間静水圧プレス（HIP）するか炭化物の分散したMo粉末をスパークプラズマ焼結することにより製造できる。

#### 【0018】

Ti, Zr, Hf, V, Nb, Taの少なくとも1種の金属を固溶金属として残すには、原料粉末の圧粉体を水素還元する方法などを用いればよい。例えば、Mo粉末と多めのTiC粉末を混合し、圧粉体として少しだけ水素還元をしてTiCの一部を分離して固溶Tiを作り、その後上記の方法で焼結すれば、TiCが分散したMo-Ti-TiC合金が作成できる。

#### 【0019】

本発明の高強度・高靱性窒化処理Mo合金加工材は下記の内部窒化処理（1）～（3）により製造される。図2の（1）～（3）は、段階的に処理温度を上げて行う内部窒化処理（1）～（3）の各段階の加工材の組織を示す模式図である。

#### 【0020】

（1）第1段内部窒化処理：窒化雰囲気中において再結晶上限温度以下で、かつ再結晶下限温度－200℃以上の温度で加熱して、窒化物形成用金属元素の超微細窒化物粒子を分散形成させる。第1段窒化処理では、希薄合金加工材の加工組織X1を維持したまま窒素を加工材に拡散することにより母相中に固溶されている窒化物形成金属元素を優先窒化して直径1～2nm程度のサブナノ板状窒化物粒子を形成し、母相に分散させる。なお、優先窒化とは、母相の金属ではなく窒化物形成元素のみが優先的に窒化される現象をいう。この窒化処理により生成した析出粒子のピン止め効果により加工材表面部の再結晶温度が上昇する。

#### 【0021】

例えば、出発TZM合金加工材を1200℃と1300℃で25時間窒化し、それらの断面の結晶粒組織を観察した。1200℃では未窒化材と同様の加工組織が維持されていたのに対して、1300℃の加熱では一部再結晶組織が認められた。これらの結果より、出発TZM合金は1300℃以上の窒化では再結晶が起こることから、一次窒化は1200℃以下で行う必要がある。



## 【 0 0 2 2 】

(2) 第2段内部窒化处理：窒化雰囲気中において第1段窒化处理で得られた合金加工材の再結晶下限温度以上の温度で加熱して、超微細窒化物粒子を粒成長させ安定化させる。第2段窒化处理により析出粒子の成長・安定化により再結晶温度がさらに上昇する。二次窒化は、加工材内部は再結晶を起こし比較的等軸の大きな結晶粒組織を呈しているのとは対照的に、加工材表面領域は微細な細長い結晶粒の加工・回復組織が保持されている二層構造組織を形成する加熱温度条件とする。この加工材の結晶粒組織を図3(a)に示す。窒化時に加工材内部は再結晶し加工組織X2が残るが、加工材が比較的薄い場合(3mm以下)には内部まで完全に加工組織の保持が可能である。

## 【 0 0 2 3 】

一次窒化处理で合金表面領域に微細な窒化物粒子(TiNや(Ti, Zr)Nなど)が分散析出し、合金の表面領域の結晶粒界をピン止めし、その移動を阻止するために再結晶が抑制される結果、加工・回復組織が維持される。他方、加工材内部は一次窒化で窒化物粒子は形成されていないので、例えば、TZM合金の再結晶温度約1300℃以上の高温での二次窒化(1600℃)で完全に再結晶を起し、再結晶組織を呈する。その結果、本二次窒化材では二層構造組織を示す。

## 【 0 0 2 4 】

(3) 第3段内部窒化处理：窒化雰囲気中において前段処理で得られた合金加工材の再結晶下限温度以上の温度で加熱して、窒化物粒子を粒成長させ安定化させる。

第3段以降の窒化处理は、加工組織X3を残したまま、窒化物粒子の更なる成長・安定化を目的とするものであり、太さ約10nm、長さ約50nmの棒状窒化物粒子がMo母相に均一に分散する。

## 【 0 0 2 5 】

(4) 第4段内部窒化处理：四次窒化は、加工材内部まで加工・回復結晶粒組織を形成する温度条件とする。第3段内部窒化处理で終わることも可能であるが、その場合は四次窒化材よりも低い温度でしか使用できない。なぜなら、二次窒化

処理温度と三次窒化処理温度の差を大きくする（例：1200℃→1400℃→1800℃）と、窒化時に再結晶するため不適當であるが、差を小さくする（例：1200℃→1400℃→1600℃）と、窒化時に再結晶せず、処理材は1600℃以下で使用可能であり、他方、四次窒化する（例：1200℃→1400℃→1600℃→1800℃）と窒化時に再結晶せず、処理材は1800℃以下での使用が可能になる。

このように、本発明のMo合金加工材は再結晶温度が従来のTZM合金を上回る1400℃以上のものである。

#### 【0026】

ここで、例えば、TZM合金についてみれば、一次窒化、二次窒化とも、TZM合金の再結晶温度（約1300℃）よりも低温で内部窒化している点が重要である。つまり、これらの一次窒化と二次窒化処理によって試片内部まで完全に内部窒化し、微細窒化物粒子を分散析出させている点が上記の二次窒化材とは異なる。例えば、一次窒化を1150℃、64時間、二次窒化を1200℃、25時間、三次窒化を1300℃、25時間、四次窒化を1600℃、25時間行って、これを四次窒化材とした。四次窒化材の断面での結晶粒組織を図3（b）に示す。

#### 【0027】

##### 【実施例】

##### 実施例1

二次窒化材を次のようにして製造した。TiC微細粒子が分散析出した市販のTZM合金加工材（Mo-0.5%Ti-0.08%Zr-0.03%C）を1気圧N<sub>2</sub>ガス気流中で、1150℃、4時間の加熱処理後に、1600℃、25時間加熱処理した。加工材の結晶粒組織の安定性を検討するために、高真空（ $1.3 \times 10^{-4}$  Pa）中で、1500～1800℃、1時間加熱処理した。

#### 【0028】

##### 実施例2

四次窒化材を次のようにして製造した。実施例1と同じTZM合金加工材を、1気圧N<sub>2</sub>ガス気流中で、1150℃、64時間（一次窒化）、1200℃、2

5時間（二次窒化）、1300℃、25時間（三次窒化）、1600℃、25時間（四次窒化）と順次温度を上げて内部窒化処理を施した。

#### 【0029】

##### 比較例1

実施例1と同じTZM合金加工材を、真空中1600℃、1時間で再結晶させ、結晶粒を大きく成長させた。

#### 【0030】

実施例1、実施例2の処理後の試験片の特性は下記のとおりであった。

##### （a）超高温（1600～1800℃）での結晶粒組織の安定性（再結晶温度）

実施例2の試験片（四次窒化材）を1600、1700、1800℃の各温度で高真空（ $1.3 \times 10^{-4}$  Pa）中にて加熱処理し、加工材断面の結晶粒組織を観察し、結晶粒組織の安定性を検討した。その結果、1800℃までは四次窒化材は再結晶せず、加工・回復結晶組織を維持し安定であることが明らかとなった。即ち、四次窒化材の再結晶温度は1800℃以上まで著しく高くなっている（未処理のTZM合金の再結晶温度は1300℃）。従って、四次窒化処理はTZM合金の再結晶温度を500℃以上の飛躍的な上昇をもたらす効果がある。

#### 【0031】

##### （b）室温強度特性

図2に、実施例1の試験片（二次窒化材）と実施例2の試験片（四次窒化材）および比較例1（再結晶材）の室温（25℃）での応力-変位曲線を示す。この図2から、二次窒化材も四次窒化材も共に十分塑性変形すること、即ち室温で高靱性を示すことが分かる。さらに、両窒化材とも、降伏強度が再結晶材の約1.5倍上昇している。この降伏強度の増加は、微細窒化物粒子の分散強化と加工・回復結晶粒組織での結晶粒の微細化強化の重畳によるものである。

#### 【0032】

##### （c）超高温強度特性

実施例2の試験片（四次窒化材）と比較例1（再結晶材）について1500℃で下記の試験片の3点曲げ試験を行った。静的3点曲げ試験片：幅2.5mm、長さ25mm、厚さ1mm、衝撃3点曲げ試験片：幅1mm、長さ20mm、厚

さ 1 mm。

その結果、四次窒化材の降伏応力が再結晶材の降伏応力より格段に（約 2 倍）増加することが見出された。加えて、四次窒化材は 1 5 0 0℃という超高温でも高靱性を有していることが明らかとなった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の窒化処理 Mo 合金加工材の断面構造を示す模式図である。

【図 2】

本発明の窒化処理 Mo 合金加工材を製造する工程における内部窒化処理（1）～（3）の各段階の加工材の組織を示す模式図である。

【図 3】

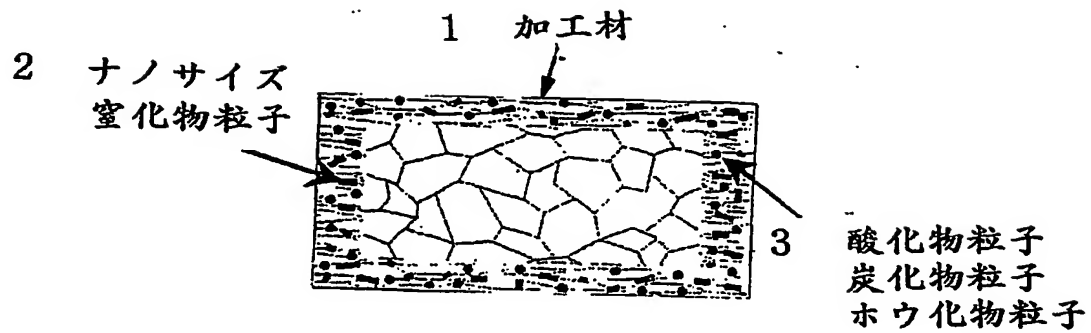
図 3（a）は、二次窒化材の断面の金属組織を示す図面代用の光学顕微鏡写真、図 3（b）は、四次窒化材の断面の金属組織を示す図面代用の光学顕微鏡写真である。

【図 4】

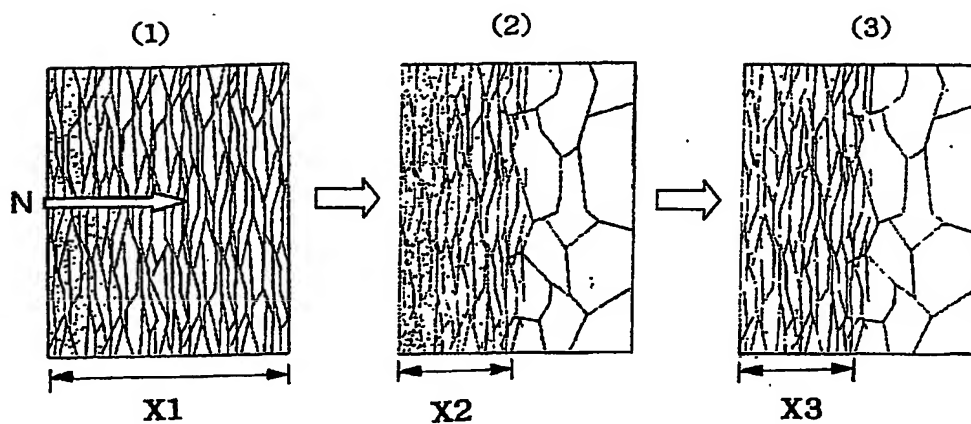
図 4 は、実施例 1（図中 b），実施例 2（図中 c）および比較例 1（図中 a）の各処理後の試験片を 2 5℃で 3 点曲げ試験したときの応力－変位曲線を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図1】

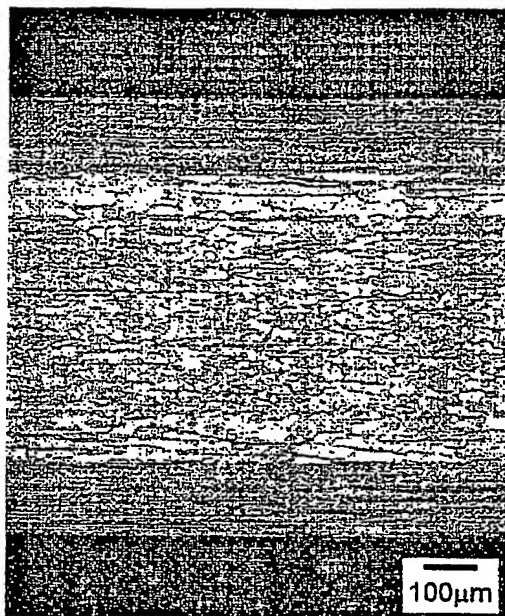


【図2】

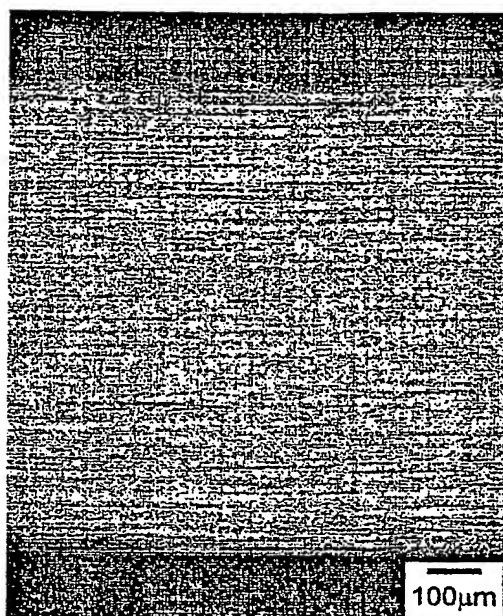


【図 3】

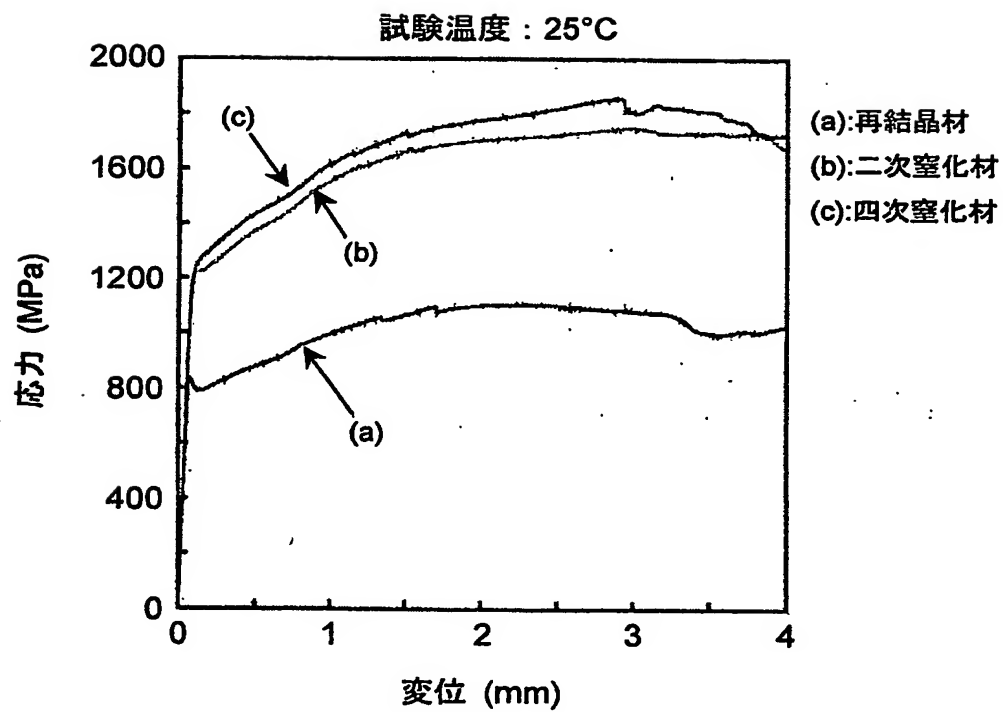
(a)二次窒化材



(b)四次窒化材



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少なくとも従来のTZM合金よりも高温で利用できるMo合金加工材とその製造方法の提供。

【構成】 Mo母相に窒化物形成金属元素を固溶し、かつ炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出しているMo合金加工材が内部窒化されて、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種に加えて微細な窒化物粒子が分散されていることを特徴とする高強度・高靱性Mo系合金加工材。Moを母相とし、炭化物粒子、酸化物粒子、ホウ化物粒子の少なくとも1種が分散析出し、かつ、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Taの少なくとも1種を固溶した合金加工材に、段階的に処理温度を上げる多段階内部窒化処理を行うことにより製造する。

【選択図】 図4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [394025980]

1. 変更年月日 1994年11月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 岡山県岡山市津島中一丁目1番1号  
氏 名 岡山大学長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000220103]

1. 変更年月日

2000年10月16日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都台東区北上野二丁目23番5号

氏 名

株式会社アライドマテリアル